

PCTORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C08L 83/06, 83/08, C09D 183/06, 183/08	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 96/16126 (43) Date de publication internationale: 30 mai 1996 (30.05.96)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR95/01505 (22) Date de dépôt international: 15 novembre 1995 (15.11.95) (30) Données relatives à la priorité: 94/14057 18 novembre 1994 (18.11.94) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): RHONE POULENC CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul-Doumer, F- 92408 Courbevoie Cédex (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): JOST, Philippe [FR/FR]; Rue de la Cordonnerie, F-69440 Taluyers (FR). PEIGNIER, Michel [FR/FR]; 70, rue du Joly, F-69210 Lentilly (FR). PRIOU, Christian [FR/FR]; 18, rue Faillebin, F-69100 Villeurbanne (FR). (74) Mandataire: TROLLIET, Maurice; Rhône-Poulenc Chimie, Direction de la Propriété Industrielle, Crit-Carières, Boîte postale 62, F-69192 Saint-Fons Cédex (FR).	(81) Etats désignés: AU, BR, CA, CN, FI, HU, JP, KR, MX, NO, NZ, PL, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale. Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont requises.</i>	

(54) Title: FUNCTIONALISED POLYORGANOSILOXANES AND ONE METHOD FOR PREPARING SAME

(54) Titre: POLYORGANOSILOXANES FONCTIONNALISES ET L'UN DE LEURS PROCEDES DE PREPARATION

(57) Abstract

Multifunctionalised polyorganosiloxanes including, per molecule, α at least one functional siloxyl unit (I) $(R)_a YSi(O)_{(3-a)/2}$, wherein R is particularly a C_{1-6} alkyl radical, Y is a C_{1-15} alkoxy radical and a is 0, 1 or 2; β at least one other functional siloxyl unit (II) $(R)_b WSi(O)_{(3-b)/2}$, wherein W is hydrogen or a group connected to the silicon via a Si-C bond and selected from an alkyl, aralkyl or halogenated or polyhalogenated aryl group; a polyether oxide group; an epoxidised alkyl group; an alkoxyalkyl group; a hydroxylated, carbonylated or esterified alkyl group; a phenol group; and an alkoxyalkyl group; and γ optionally at least one unit (III) $(R)_c (H)_d Si(O)_{(4-(c+d))/2}$, wherein c is 0, 1, 2 or 3, d is 0 or 1 and $c + d \leq 3$. The alkoxy functionality Y is inserted onto a suitable polyhydrogenoorganosiloxane by means of a dehydrogenation/condensation reaction from the alcohol from which Y is derived. Then the non-hydrogeno functionality W is inserted by means of a hydrosilylation reaction from the olefin compound from which W is derived. Said multifunctionalised polyorganosiloxanes may be used as anti-adherence modulators in silicone compositions.

(57) Abrégé

La présente invention concerne des polyorganosiloxanes multifonctionnalisés comprenant par molécule: α d'une part au moins un motif siloxyle fonctionnel (I) $(R)_a YSi(O)_{(3-a)/2}$, où R est notamment un radical alkyle en C_1-C_6 , Y est un radical alcoyle en C_1-C_{15} et a = 0, 1 ou 2; β d'autre part au moins un autre motif siloxyle fonctionnel (II) $(R)_b WSi(O)_{(3-b)/2}$, où W est l'hydrogène ou un groupe, relié au silicium par une liaison Si-C, choisi parmi les groupes: alkyle, aralkyle ou aryle halogéné ou polyhalogéné; polyéther-oxyde; alkyle époxydé; alcoxyalkyle; alkyle hydroxylé, carbonylé ou estérifié; phénolique; et alcoxyalkyle; et γ éventuellement au moins un motif (III) $(R)_c (H)_d Si(O)_{(4-(c+d))/2}$, où c = 0, 1, 2 ou 3, d = 0 ou 1 et $c + d \leq 3$. La fonctionnalité alcoyle Y est introduite sur un polyhydrogéoorganosiloxane approprié par une réaction de déshydrogénécondensation à partir de l'alcool dont dérive Y, puis la fonctionnalité W non hydrogène par une réaction d'hydrosilylation à partir du composé oléfinique dont dérive W. Les polyorganosiloxanes multifonctionnalisés peuvent être utilisés à titre de modulateurs d'antiadhérence dans les compositions silicones.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	GB	Royaume-Uni	MR	Mauritanie
AU	Australie	GE	Géorgie	MW	Malawi
BB	Barbade	GN	Guinée	NE	Niger
BE	Belgique	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BF	Burkina Faso	HU	Hongrie	NO	Norvège
BG	Bulgarie	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BJ	Bénin	IT	Italie	PL	Pologne
BR	Brsil	JP	Japon	PT	Portugal
BY	Bélarus	KE	Kenya	RO	Roumanie
CA	Canada	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CF	République centrafricaine	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CG	Congo	KR	République de Corée	SE	Suède
CH	Suisse	KZ	Kazakhstan	SI	Slovenie
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LK	Sri Lanka	SN	Sénégal
CN	Chine	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CS	Tchécoslovaquie	LV	Lettonie	TG	Togo
CZ	République tchèque	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DE	Allemagne	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
DK	Danemark	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	US	Etats-Unis d'Amérique
FI	Finlande	MN	Mongolie	UZ	Ouzbékistan
FR	France			VN	Viet Nam
GA	Gabon				

POLYORGANOSILOXANES FONCTIONNALISES ET L'UN DE LEURS PROCEDES DE PREPARATION

Le domaine de la présente invention est celui des polyorganosiloxanes
5 comportant une ou plusieurs fonctionnalités apportées par des substituants du silicium
et conférant aux polymères des propriétés spécifiques, par exemple, d'anti-adhérence,
de lubrification ou de compatibilisation... recherchées dans les applications des
silicones.

Plus précisément, la présente invention concerne un polyorganosiloxane
10 multifonctionnalisé, dont les fonctionnalités sont portées chacune par des motifs
siloxyles différents, par l'intermédiaire de liaison SiC ou SiOC.

La présente invention concerne également un procédé de fonctionnalisation de
polyorganosiloxanes permettant, notamment, de conduire aux polyorganosiloxanes
multi-fonctionnalisés visés ci-dessus.

15 Classiquement, la fonctionnalisation des polyorganosiloxanes peut être réalisée
par substitution des hydrogènes portés par les atomes de silicium de la chaîne.

Selon une première voie, cette substitution peut consister en une réaction
d'hydrosilylation entre un polyorganohydrogénosiloxane et un réactif oléfinique, port ur
d'au moins une double liaison π apte à réagir avec l'hydrogène selon un mécanisme
20 d'addition. L'hydrosilylation est une réaction parfaitement connue dans le domaine
technique considéré. Usuellement, cette réaction est catalysée au platine. Elle est
largement décrite dans la littérature. A cet égard on peut se référer, par exemple, à
l'article de V.M KOPILOV et Coll. , Z. Obsh. Khim., vol. 57 (5), (1987) p.1117-1127. Dans
cette première voie, tous les atomes de silicium à hydrogène disponible sont substitués
25 par des motifs organiques via des liaisons SiC, lesdits motifs organiques étant apportés
par le ou les réactifs oléfiniques. Une illustration, parmi d'autres, de l'hydrosilylation est
donnée par la demande de brevet européen N° 504.800, qui décrit l'addition d'un
polyoxyalkylène substitué par un groupement oléfinique (vinylique) sur un
polydiméthylhydrogénosiloxane de formule :

30 $\text{Me}_3\text{SiO}-(\text{Me}_2\text{SiO})_{157}-(\text{MeHSiO})_{21}-\text{SiMe}_3$ (Me = CH_3),
en présence d'un ester monocarboxylique d'un solvant du type alcanediol. Dans ce cas,
il apparaît clairement qu'un seul type de fonctionnalisation est envisageable et seuls les
groupements susceptibles d'être substitués par des restes oléfiniques peuvent être
greffés sur le polyorganosiloxane.

35 Un deuxième voie de fonctionnalisation est celle selon laquelle on substitue les
siliciums du polyorganosiloxane concerné, par des restes fonctionnels liés à ce dernier
grâce à des ponts SiOC. Les réactions envisageables pour ce faire sont, par exemple,

celles faisant intervenir des α,ω -chlorosiloxanes et des alcools ou bien encore des polyorganohydrogénosiloxanes et des alcools selon un mécanisme de déshydrogénécondensation.

Ces réactions de déshydrogénécondensation, qualifiées également d'alcoolyses d'organohydrogénopolysiloxanes, sont décrites notamment dans S.KOAMA et Y.HUMEKI. Journal of Applied Polymere Science Vol.21 (277), pages 863-867.

Cet article fait référence à des polyméthylhydrogénosiloxanes mis en présence d'alcool du type méthanol ou éthanol et d'un catalyseur choisi parmi les bases et certains chlorures métalliques (acides de Lewis). Le solvant mis en oeuvre est le benzène. Les auteurs obtiennent ainsi un polyalcoxyméthylsiloxane doué lui aussi d'une seule fonctionnalité.

On a également recours à la déshydrogénécondensation dans l'invention décrite par le brevet US N° 5 310 842 relatif à des polyorganosiloxanes alcoxysubstitués. Ces produits comprennent des motifs diméthylsiloxyles et méthylalcoxysiloxyles et comportent de 4 à 30 atomes de carbone. Le catalyseur mis en oeuvre dans cette déshydrogénécondensation est de nature platinique (acide chloroplatinique). Toutes les fonctions méthylhydrogénosiloxyles de départ sont transformées (taux de conversion supérieur à 99 %) en motifs alcoxysubstitués. Les chaînes alcoxylées latérales interviennent dans la compatibilisation des polyorganosiloxanes avec d'autres produits comme, par exemple des polymères organiques, avec lesquels ils sont mis en oeuvre dans les applications finales. Bien que les auteurs prétendent que ces polyorganosiloxanes alcoxylés présentent une bonne résistance à l'hydrolyse, il peut être permis d'en douter, compte tenu de la sensibilité non négligeable du pont oxygène à cet égard. En outre, on retrouve dans cette invention antérieure l'inconvénient de la monofonctionnalisation du polyorganosiloxane.

Cette revue de l'art antérieur fait apparaître que des polyorganosiloxanes multifonctionnalisés font défaut. De tels produits seraient pourtant fort appréciables dans certaines des utilisations des silicones, car il est évident que la multifonctionnalisation ne fait qu'accroître les potentialités de ces produits, déjà très performants. L'apport de fonctionnalités multiples par greffage procurerait également l'avantage indéniable, de pouvoir construire des silicones sur mesure, spécifiquement adaptés aux applications visées.

Dans cet état de fait, l'un des objectifs essentiel de la présente invention est de fournir un polyorganosiloxane fonctionnalisé, en particulier multifonctionnalisé et plus particulièrement encore comprenant au moins deux sites (ou motifs) siloxyles de fonctionnalisation différents, porteur chacun d'un type de fonctionnalité, correspondant à une pluralité d'espèces fonctionnelles.

Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir un polyorganosiloxane obtenable de manière simple et économique.

Un autre objectif de la présente invention est de fournir un précurseur monofonctionnalisé permettant d'accéder à des polyorganosiloxanes multi et en particulier bifonctionnalisés.

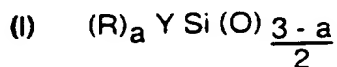
Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir un procédé de préparation de polyorganosiloxanes présentant simultanément plusieurs types de fonctions apportées par greffage, en particulier deux types de fonctions, ledit procédé se devant d'être aisé à mettre en oeuvre et d'un coût de revient faible, tant sur le plan des matières premières employées que sur le plan des moyens matériels, de l'énergie et du temps nécessaires.

Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir un procédé de synthèse d'un précurseur ou d'un produit intermédiaire, permettant de conduire aux polyorganosiloxanes multifonctionnels, en particulier bifonctionnel susvisés.

C'est en cherchant à satisfaire ces objectifs, que la Demanderesse a découvert de manière tout à fait surprenante et inattendue, après de nombreuses études et expérimentations, que contrairement à ce qu'enseignent KOAMA et HUMEKI, l'alcoolyse de polyméthylhydrogénosiloxanes, conduit dans certaines conditions, à des motifs siloxyles alcoxy substitués et à des motifs hydrogénosiloxyles dont l'hydrogène n'a pas réagi, selon une stoechiométrie particulière.

Il s'ensuit que la présente invention, qui permet d'atteindre les susdits objectifs parmi d'autres, concerne, à titre de produit nouveau *per se*, un polyorganosiloxane fonctionnalisé, et plus particulièrement multifonctionnalisé, comprenant, par molécule,

- α - d'une part, au moins un motif siloxyle fonctionnel de formule :



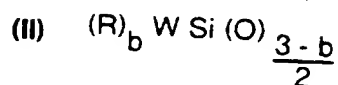
dans laquelle

* $a = 0, 1$ ou 2

* R est un radical hydrocarboné monovalent choisi parmi les alkyles linéaires ou ramifiés, ayant de 1 à 6 atomes en particulier le méthyle, l'éthyle, le propyle le butyle et/ou parmi les aryles et en particulier le phényle, le méthyle étant plus particulièrement préféré, les radicaux R étant identiques ou différents quand $a = 2$,

* Y est un radical alcoyle linéaire ou ramifié choisi, de préférence, parmi les alcoyles en C_1 - C_{15} , en particulier C_1 - C_6 le méthoxyle, l'éthoxyle et le(iso)propoxyle étant plus particulièrement retenus,

- β - et d'autre part, au moins un motif siloxyle fonctionnel de formule :



5 dans laquelle

* $b = 0, 1$ ou 2 ,

* R répond à la même définition que celle donnée supra pour le substituant R du motif (I) et peut être identique ou différent de ce dernier,

* W est l'hydrogène ou un radical hydrocarboné monovalent ayant de 2 à 30 atomes de carbone et éventuellement des atomes de S et/ou O et/ou des halogènes et constituant un reste fonctionnel, relié au silicium par une liaison $Si-C$,

ce reste étant de préférence choisi parmi les groupes suivants :

(i) un groupe alkyle, aralkyle ou aryle substitué par un ou plusieurs atomes d'halogène(s) et/ou par un radical mono ou polyhalogénoalkyle,

15 (2i) un groupe polyéther-oxyde de formule $-(R^1-O-)_e-R^2$ avec

R^1 représentant un groupe alkylène et,

R^2 représentant un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle et $e = 1$ à 5 ,

20 (3i) un groupe époxy résultant de l'union d'un atome d'oxygène avec deux atomes de carbone appartenant à un groupe alkyle cycloalkyle ou alcényle,

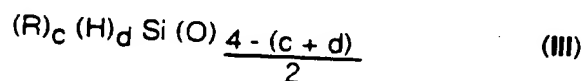
(4i) un groupe alcoxyalkyle ou aryloxyalkyle

(5i) un groupe alkyle mono ou polyhydroxylé et/ou mono ou polycarbonylé et/ou mono ou polyesterifié,

25 (6i) un groupe phénolique stériquement encombré ou un groupe dérivant d'une benzophénone mono ou dihydroxylée,

(7i) un groupe alcoxysilyle, de préférence trialcoxysilyle,

30 - γ - et éventuellement au moins un motif siloxyle (III) de formule suivante :



dans laquelle

* $c = 0, 1, 2$ ou 3 , $d = 0$ ou 1 et $c + d \leq 3$

35 * les substituants R étant tels que définis ci-dessus dans les motifs (I) et (II).

A la connaissance de la Demanderesse, aucun document de l'art antérieur ne décrit des polyorganosiloxanes présentant, à la fois des motifs fonctionnalisés par un

reste fonctionnel relié au silicium par une liaison SiOC et des motifs siloxyles fonctionnalisés par un reste fonctionnel relié au silicium par une liaison SiC.

Dans ce polyorganosiloxane selon l'invention, la première fonctionnalité Y alcoyle est portée par les motifs de formule (I) tandis que la deuxième fonctionnalité W hydrocarbonée apparaît dans les motifs de formule (II) définis ci-dessus.

Concernant W, le cas particulier où ce radical correspond à l'hydrogène, est celui illustrant le polyorganosiloxane qui est précurseur du polyorganosiloxane multifonctionnel et qui constitue un autre objet de l'invention.

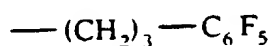
Selon une terminologie usuelle dans les silicones, ces motifs (I) et (II) peuvent être des motifs M,D mais également T. La présence de motifs T correspond à une variante dans laquelle les polyorganosiloxanes se présentent sous forme de chaînes linéaires réticulées entre elles.

Les fonctions Y sont caractérisées en ce qu'elles sont hydrolysables et qu'elles peuvent donc permettre le greffage sur différents supports, ce qui peut être particulièrement intéressant dans certaines applications, e.g. : ... anti-adhérence, lubrification,

W peut être constitué par une fonction hydrocarbonée, plus difficilement hydrolysable et susceptible d'exprimer diverses propriétés en fonction de sa nature chimique. Cela peut être la compatibilisation avec des polymères organiques, ou bien encore l'apport d'une fonction de réticulation au polyorganosiloxane.

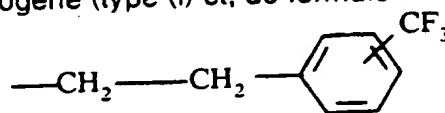
Conformément à une modalité avantageuse de l'invention, ce substituant fonctionnel W est choisi parmi les radicaux suivants :

- un radical α alkyle linéaire ayant de 8 à 12 atomes de carbone en particulier des radicaux avec des restes fonctionnels halogéné (type (i) et, de formule :



(1)

ou

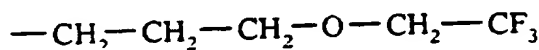


(2)

25

- un radical avec un reste fonctionnel halogéné (type (i)) et éthérifié (type (2i)) et de formule :

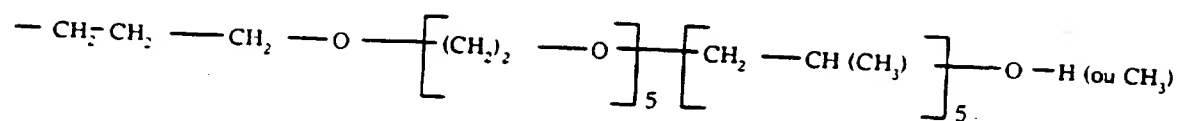
30



(3)

6

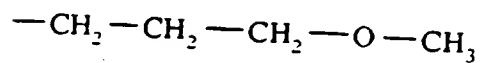
- un radical (poly)étherifié de type (2i) et de formule :



(4)

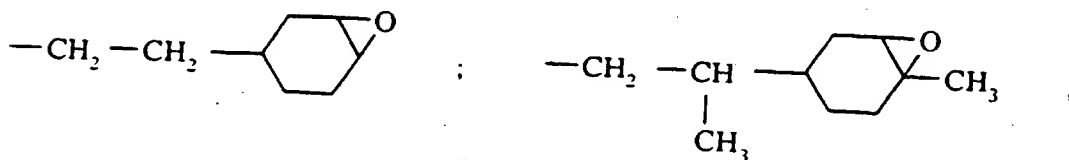
5

ou



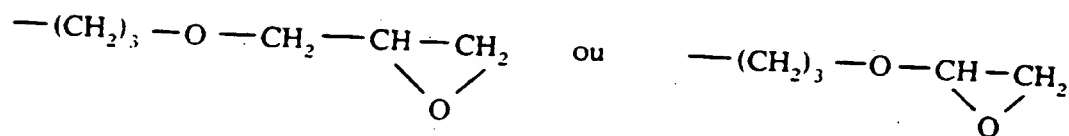
(5)

- un radical de type (3i), et de formule :



(6)

(7)

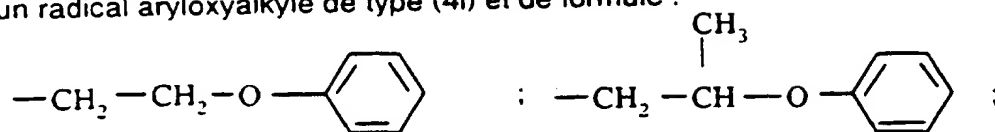


(8)

(9)

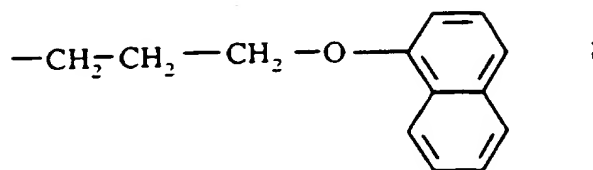
10

- un radical aryloxyalkyle de type (4i) et de formule :



(10)

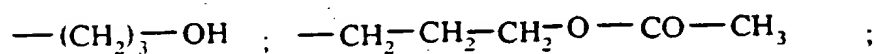
(11)



(12)

5

- un radical alkyle estérifié de type (5i) et de formule :



(13)

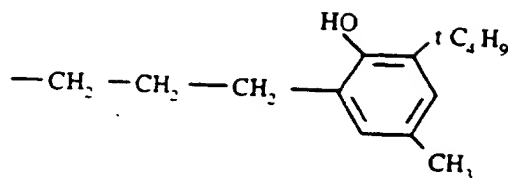
(14)



(15)

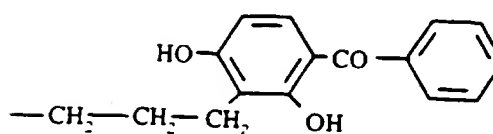
(16)

- un radical de type (6i) et de formule :



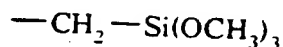
(17)

ou

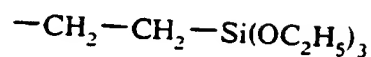


(18)

un radical de type (7i) et de formule :



ou



(19)

(20)

Comme indiqué ci-avant, l'invention n'est pas limitée au cas où le polyorganosiloxane comporte seulement deux types de fonctionnalité Y et W. En effet, selon une variante intéressante, le polyorganosiloxane comporte, outre les motifs (I) et (II), au moins un motif (III).

Ces motifs (III) SiH sont, par exemple, des sites syloxyles résiduels dont l'hydrogène n'a pas réagi pour être substitué par Y ou W. Ce caractère hydrogéné résiduel peut s'avérer utile dans certaines applications des polyorganosiloxanes selon l'invention.

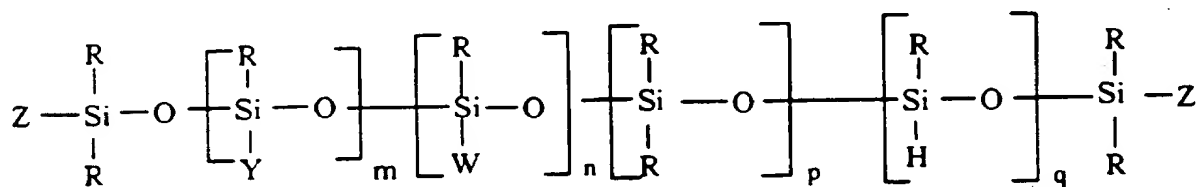
Il convient de souligner que dès lors qu'un motif d'un type donné (I, II ou III e.g.), est présent dans le polyorganosiloxane à plus d'un exemplaire, les différents exemplaires peuvent être identiques ou différents entre eux.

Compte tenu des valeurs que peuvent prendre les indices a à d attribués aux substituants dans les motifs (I), (II), (III), on doit comprendre que les polyorganosiloxanes selon l'invention peuvent présenter une structure linéaire et/ou ramifiée et/ou cyclique.

Les radicaux R préférés sont : le méthyle, l'éthyle, le n-propyle, l'isopropyle ou le n-butyle, de préférence le méthyle. Plus préférentiellement encore, au moins 80 % en nombre des radicaux R sont des méthyles.

Les radicaux alcoyles Y préférés sont les éthoxyles.

- 5 Pour être encore plus précis sur les polyorganosiloxanes concernés par l'invention, à titre de produits nouveaux, on mentionne tout d'abord ceux formés par des copolymères linéaires statistiques, séquencés ou à bloc, de formule moyenne suivante :



(IV)

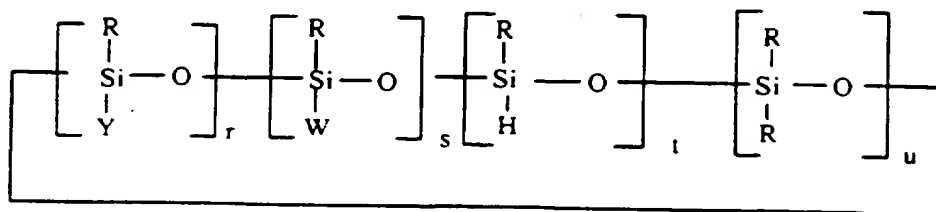
10

dans laquelle :

- les symboles Y, W et R sont tels que définis supra,
- le symbole Z est un radical monovalent choisi parmi les radicaux formés par l'hydrogène et parmi ceux répondant aux définitions de R, Y et W,
- 15 - les indices m, n, p et q représentent des nombres entiers ou décimaux positifs et
- la somme $m + n + p + q \geq 3$, de préférence comprise entre 3 et 100,
- le cas de figure dans lequel $p = q = 0$, $m \geq 1$ et $n \leq 50$ étant plus particulièrement préféré,
- $0 \leq m \leq 100$, de préférence $1 \leq m \leq 50$
- 20 - $0 \leq n \leq 100$, de préférence $1 \leq n \leq 50$
- $0 \leq p \leq 20$, de préférence $0 \leq p \leq 10$
- $0 \leq q \leq 40$, de préférence $0 \leq q \leq 20$
- avec les conditions selon lesquelles :
- . si $m = 0$, au moins l'un des substituants Z correspond à un radical répondant à la
- 25 définition caractérisant Y,
- . si $n = 0$, au moins l'un des substituants Z correspond à un radical répondant à la définition caractérisant W,
- . et si $m = n = 0$ et $p + q \geq 1$, alors l'un des substituants Z correspond à un radical
- répondant à la définition caractérisant Y
- 30 . et l'autre des substituants Z correspondant à la définition caractérisant W.

Parmi les polyorganosiloxanes de formule (IV), plus particulièrement préférés, on peut citer ceux pour lesquels $p = q = 0$ et $0,1 \leq m/n \leq 5$, de préférence $1 \leq m/n \leq 5$, et plus préférentiellement $1,5 \leq m/n \leq 3$.

Une alternative à la structure linéaire des polymères de formule (IV) définis ci-dessus, se rapporte aux polyorganosiloxanes constitués par des copolymères cycliques de formule moyenne suivante :



(V)

5

dans laquelle Y, W et R sont tels que définis supra,

et avec r, s, t et u représentant des nombres entiers ou décimaux positifs :

+ la somme $r + s + t + u \geq 3$, de préférence comprise entre 3 et 8, le cas de figure

dans lequel $t = u = 0$ étant plus particulièrement préféré,

10

+ $1 \leq r \leq 8$, de préférence $1 \leq r \leq 4$

+ $1 \leq s \leq 8$, de préférence $1 \leq s \leq 4$

+ $0 \leq t \leq 8$, de préférence $0 \leq t \leq 4$

+ $0 \leq u \leq 8$, de préférence $0 \leq u \leq 4$.

15

De préférence, les polyorganosiloxanes selon l'invention sont constitués par des produits correspondants à ceux pour lesquels $R = \text{CH}_3$ et $p = u = 0$ dans les formules (IV) et (V) définies ci-dessus.

Il va de soi que dans ces formules (IV) et (V), comme déjà indiqué ci-dessus, les radicaux W peuvent être de nature identique ou différente quand $n > 1$ et $s > 1$.

20

Les mélanges de polyorganosiloxanes du type de ceux définis ci-dessus, rentrent dans le cadre de la présente invention.

Selon un autre de ses aspects, cette invention vise un procédé de préparation de polyorganosiloxanes fonctionnalisés, en particulier multifonctionnalisés, qui peuvent, notamment, être ceux décrits ci-avant.

25

Avantageusement, ce procédé de fonctionnalisation consiste essentiellement, à faire réagir

. un polyorganosiloxane de départ comprenant des motifs de formule (II) tels que définis supra, dans lesquels W représente l'hydrogène, avec

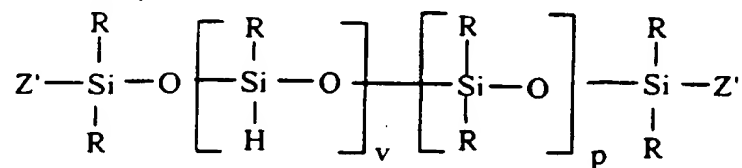
au moins un alcool dont dérive la fonctionnalité Y du motif (I), et utile à la fois comme réactif et comme solvant réactionnel, en présence d'un catalyseur dont au moins l'un des éléments actifs est choisi parmi les métaux de transition, selon un mécanisme de déshydrogénécondensation (1ère phase).

- 5 L'une des originalités de ce procédé réside dans l'utilisation de l'alcool correspondant au groupement Y, à la fois comme réactif et comme solvant réactionnel dans cette phase de déshydrogénécondensation. C'est là l'une des différences essentielles avec la méthode d'alcoolyse connue selon KOAMA et HUMEKI. Conformément à l'invention, il a pu être remarqué que quelle que soit la quantité d'alcool
- 10 utilisée dans le procédé, il n'est pas possible de transformer toutes les fonctions SiW avec $W = H$ du polyorganosiloxane de départ. Ainsi, après un certain taux de conversion limite, qui varie selon les conditions réactionnelles la stoechiométrie et la nature des réactifs, les SiH résiduels deviennent inactifs vis-à-vis de la déshydrogénécondensation. Par exemple, en présence d'éthanol, le taux de transformation des fonctions SiH
- 15 initiales, plafonne à 66 %.

Cette déshydrogénécondensation originale conduit donc à un polyorganosiloxane comportant au moins une fonctionnalité rapportée et des fonctions SiH libres. Il s'agit là d'un précurseur ou d'un produit intermédiaire qui constitue à lui-seul et en tant que tel un produit nouveau *per se* conforme à l'invention. Ce précurseur ou ce produit

20 intermédiaire va permettre d'accéder au polyorganosiloxane multifonctionnel dont l'obtention sera détaillée infra.

Avantageusement, le polyorganosiloxane de départ est sélectionné parmi ceux répondant à la formule moyenne suivante :



(VI)

25

dans laquelle :

- les symboles R sont identiques ou différents et sont tels que définis en légende à la formule des motifs (I) et (II),

- les symboles Z' sont identiques ou différents et correspondent à R ou à

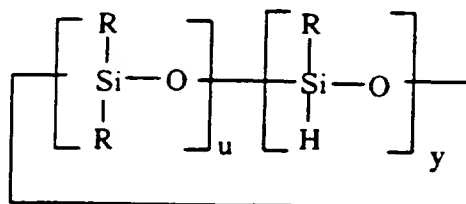
30 l'hydrogène,

- p répond à la même définition que celle donnée supra en légende de la formule (IV).

$$-v = m + n + q$$

avec la condition selon laquelle si $v = 0$, alors $p \geq 1$ et les deux radicaux Z' correspondent à l'hydrogène.

Les polyorganohydrogénosiloxanes de départ servant, par exemple, à la
5 préparation des produits fonctionnalisés cycliques, sont ceux sélectionnés parmi ceux répondant à la formule moyenne suivante :



(VII)

dans laquelle :

- les symboles R sont identiques ou différents et sont tels que définis en légende à
10 la formule des motifs (I) et (II),
- u répond à la même définition que celle donnée supra, en légende de la formule (V),
- $y = r + s + t$ et $y + u \geq 3$.

De façon privilégiée, les alcools mis en oeuvre sont des alcanols linéaires ou
15 ramifiés monohydroxylés (primaire, secondaire, ou tertiaire, de préférence primaire), choisis de préférence parmi la liste suivante : méthanol, éthanol, (iso)propanol, (n)butanol, l'éthanol étant préféré.

Concernant le catalyseur, il est avantageusement choisi parmi ceux contenant au
20 moins l'un des éléments suivants : Pt, Rh, Ru, Pd, Ni et leurs associations, ce catalyseur étant éventuellement couplé à un support inerte ou non.

Selon une disposition préférée de l'invention, le catalyseur est pris dans la famille
des catalyseurs au platine utilisés traditionnellement pour réaliser des réactions
d'hydrosilylation. Ces catalyseurs platiniques sont amplement décrits dans la littérature.
On peut en particulier citer les complexes du platine et d'un produit organique décrits
25 dans les brevets américains US-A-3 159 601, US-A-3 159 602, US-A-3 220 972 et les brevets européens EP-A-57 459 EP-188 978 et EP-A-190 530 ainsi que les complexes du platine et d'organopolysiloxane vinylié décrit dans les brevets américains US-A-3 419 593, US-A-3 715 334, US-A-3 377 432 et US-A-3 814 730. Le catalyseur de Karstedt est un exemple de catalyseur platinique approprié pour le procédé selon l'invention. (Brevet
30 US-A-3 775 452 Karstedt).

Les catalyseurs à base de nickel, comme par exemple le nickel de Raney, constituent une alternative possible aux catalyseurs platiniques.

S'agissant des conditions réactionnelles, la désydrogénécondensation peut être réalisée dans une large gamme de température allant, par exemple, de 0 à 200 °C, mais il est clair que l'on préfère qu'elle s'effectue à une température comprise entre 20 et 80°C de préférence entre 40 et 70°C.

5 La deuxième phase du procédé selon l'invention consiste à préparer un polyorganosiloxane multifonctionnalisé à partir du polyorganosiloxane précurseur ou intermédiaire, produit par désydrogénécondensation telle qu'expliquée ci-dessus.

Pour ce faire, le polyorganosiloxane transformé par désydrogénécondensation est mis à réagir avec au moins un composé oléfinique porteur d'au moins une liaison π ,
10 de manière à permettre l'addition du polyorganosiloxane transformé sur ce composé oléfinique selon un mécanisme d'hydrosilylation, en présence d'un catalyseur et, de préférence, à une température comprise entre 5 et 100°C et plus préférentiellement encore entre 20 et 90°C. Cette hydrosilylation succède donc à la désydrogénécondensation.

15 Selon une méthodologie préférée, on initie l'hydrosilylation en ajoutant le composé oléfinique comprenant le radical W tel que défini ci-dessus, au polyorganosiloxane alcoylé intermédiaire une fois que la désydrogénécondensation est terminée.

En pratique, cet ajout peut se faire lorsque le dégagement d'hydrogène a cessé.

L'alcène réactif peut être formé par un mélange de produits comportant une seule
20 ou plusieurs espèces de radicaux W, qui déterminent la multifonctionnalité du polyorganosiloxane final.

Dans le cas où l'on prévoit plusieurs espèces W, on laisse, de préférence, d'abord réagir l'alcène correspondant à la seconde fonctionnalité, puis une fois que celui-ci a totalement réagi, on incorpore l'alcène correspondant à la troisième fonctionnalité et
25 ainsi de suite.

Au lieu d'être ajouté au milieu réactionnel après la désydrogénécondensation, le composé oléfinique précurseur de W peut être mis en oeuvre avant que ne débute cette première phase du procédé, ou bien encore pendant celle-ci.

Selon une caractéristique préférée de l'invention, on fait en sorte que
30 l'hydrosilylation soit catalysée par au moins une partie du catalyseur de désydrogénécondensation et, de préférence, exclusivement par ce catalyseur.

Il s'agit là de l'un des points particulièrement intéressants et inattendus pour le procédé de l'invention. En effet, il est tout à fait surprenant de constater que le catalyseur de désydrogénécondensation, de préférence de nature platinique, est
35 toujours actif pour cette deuxième phase d'hydrosilylation.

En effet, on sait parfaitement que le catalyseur subit un certain appauvrissement de ces performances lors de la désydrocondensation. Mais ce qui est encore plus étonnant, c'est que le catalyseur est présent dans le milieu contenant les

polyorganosiloxanes porteurs de SiH résiduels de post-déshydrocondensation. Or, en théorie et selon un préjugé largement répandu dans le domaine considéré, le catalyseur d'hydrosilylation, en particulier platinique, n'est actif que s'il est d'abord mis en présence du produit réactif comprenant au moins une liaison π . De sorte que l'on aurait du observer la formation d'un colloïde inactif dans le cas de l'invention. Mais il n'en n'est rien.

Au contraire, les SiH résiduels sont particulièrement réactifs vis-à-vis des composés oléfiniques rajoutés grâce à l'action du catalyseur d'hydrosilylation, qui est lui-même aussi tout à fait efficace. Ce résultat permet d'obtenir, en une seule séquence et sans changer de réacteur, un polyorganosiloxane comportant plusieurs fonctionnalités différentes.

Les composés oléfiniques mis en oeuvre, peuvent être aisément déduits de la définition de W donnée ci-avant. Le choix quant à ce radical est déterminé par les applications visées (une ou plusieurs fonctionnalités différentes).

La phase d'hydrosilylation peut se dérouler, avantageusement, à température ambiante et en masse ou en solution, par exemple dans l'alcool qui a servi de solvant et de réactif à la réaction de déshydrogénécondensation.

En fin de réactions, les polyorganosiloxanes bruts qui sont obtenus peuvent être purifiés notamment par passage sur une colonne remplie d'une résine échangeuse d'ions et/ou par simple dévolatilisation des réactifs introduits en excès et éventuellement du solvant mis en oeuvre, par un chauffage opéré entre 100 et 180 °C sous pression réduite.

Selon un autre de ses aspects, la présente invention concerne l'application des polyorganosiloxanes définis ci-dessus, ainsi que de ceux obtenus par le procédé également décrit ci-avant, à titre de modulateur d'anti-adhérence et/ou d'agent réticulant dans des compositions silicones ou bien encore comme agent de traitement de charge minérale comme la silice, les carbonates, le noir de carbone etc...

En particulier, ces polyorganosiloxanes peuvent être employés à titre d'additifs pour compositions de traitement de surface, en particulier de papier, béton, métal.....

lesdites compositions étant avantageusement des vernis, des peintures, des revêtements anti-adhérents....

La présente invention a également pour objet des compositions, par exemple, silicones, comprenant les polyorganosiloxanes décrits ci-avant, à titre d'ingrédients actifs. Pour être plus précis, on peut citer ;

- les compositions anti-adhérentes pour papier,
- les compositions lubrifiantes,
- les compositions contenant des polymères organiques et les polyorganosiloxanes considérés pourvus de fonctionnalités compatibilisantes.

La présente invention sera mieux comprise à la lumière des exemples qui suivent et qui décrivent les différents polyorganosiloxanes multifonctionnalisés ainsi que leur procédé de préparation. D'autres avantages et variantes de mises en oeuvre de l'invention ressortiront également de ces exemples.

5

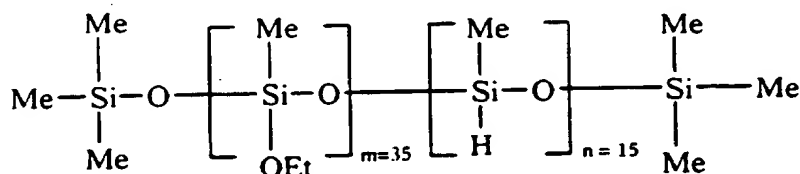
EXEMPLES :

I - 1ERE PHASE DU PROCEDE SELON L'INVENTION

Exemple 1 : Préparation d'un premier polyorganosiloxane (POS) à fonctionnalités Si-OEt et Si-H = précurseur de POS multifonctionnel obtenu par
déshydrogénécondensation

10

Dans un ballon tricol de 500 ml équipé d'une agitation mécanique, d'un thermomètre, et d'une ampoule de coulée, on charge sous atmosphère d'azote 200 ml d'éthanol préalablement séché sur tamis moléculaire 3 Angström, et 10 µl de catalyseur de KARSTEDT (10 % dans l'hexane). Le mélange est agité et on commence à
 15 ajouter goutte à goutte le polyméthylhydrosiloxane (40 g, $dp_n = 50$). On observe un dégagement d'hydrogène important. La vitesse de coulée du fluide Si-H est réglée pour contrôler le débit d'hydrogène et l'exothermie de la réaction. En fin de coulée, le mélange est laissé pendant une heure sous agitation. L'excès d'éthanol est éliminé à l'aide d'un évaporateur rotatif. On récupère 59,5 g d'une huile limpide et incolore, de
 20 viscosité 52 mPa.s, correspondant à la formule moyenne suivante d'après une analyse RMN :



Cette huile présente une très bonne stabilité au stockage à l'abri de l'humidité.

25

Exemple 2 : Préparation d'un deuxième POS précurseur à Si - OEt et Si - H

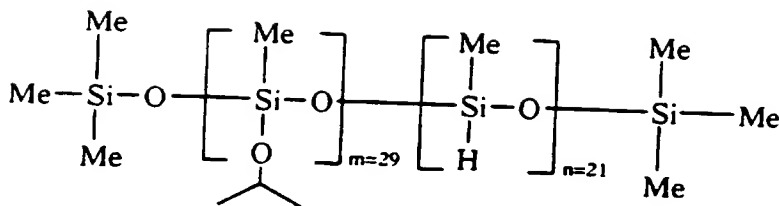
Les réactifs et le protocole sont les mêmes qu'en exemple 1. Le produit obtenu répond à la même formule à la différence près que $m = 32$ et $n = 18$.

Exemple 3 : Préparation d'un troisième POS à fonctionnalités Si-OiPr et Si-H

On procède comme dans l'exemple 1 en remplaçant l'éthanol par l'isopropanol (iPr). On obtient 59,2 g d'une huile correspondant à la formule moyenne suivante (RMN) :

30

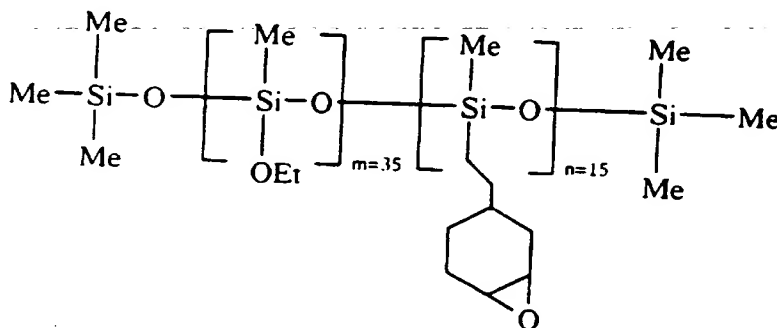
16



II - 1 ET 2 MES PHASES DU PROCEDE SELON L'INVENTION

Exemple 4 : Préparation d'un POS à fonctionnalités Si-OEt et Si-EPOXY

- 5 On procède comme dans l'exemple 1 mais à la place d'évaporer l'excès d'alcool, on coule goutte à goutte 35,3 g d'oxyde de vinylcyclohexène (1,5 éq / SiH). Après addition, on chauffe le mélange réactionnel à 60 °C jusqu'à ce que toutes les fonctions Si-H soient consommées. On évapore ensuite l'excès d'alcool et d'oxyde de vinylcyclohexène. On récupère 81 g d'huile limpide et légèrement colorée. L'analyse
- 10 RMN révèle la structure suivante (RMN) :



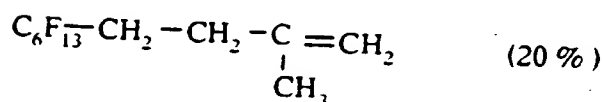
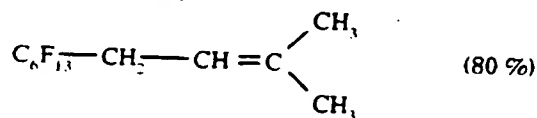
Il est remarquable qu'au cours de cette réaction on n'observe pas d'ouverture des fonctions époxy par les fonctions SiH.

- 15 **Exemple 5 : Préparation d'un autre POS à fonctionnalités Si-OEt et Si-EPOXY.**

Les réactifs et le protocole sont identiques à celui de l'exemple 4. Le POS répond à la même formule à la différence près que $m = 32$ $n = 18$.

- 20 **Exemple 6 : Préparation d'un POS à fonctionnalités Si-OEt Si-méthylbutylfluorohexane.**

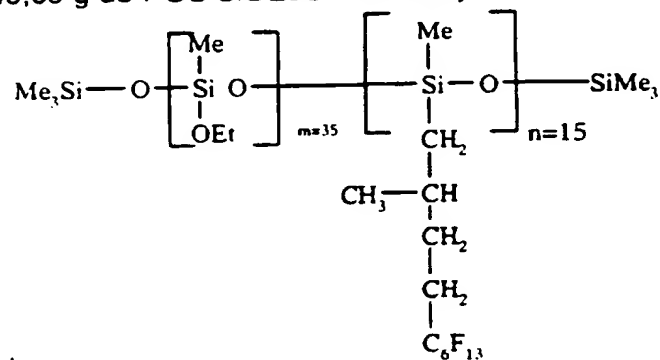
On procède comme dans l'exemple 4, en remplaçant l'oxyde de vinylcyclohexène par les deux comonomères suivants :



Les quantités de POS SiOEt / SiH et de comonomères mises en oeuvre sont respectivement de 25 g et 153 g.

La température du milieu réactionnel est maintenue à $\approx 70^\circ\text{C}$.

On récupère 49,09 g de POS SiOEt/Si-fluoroalkyle de formule :



5

Exemple 7 : Préparation d'un POS à fonctionnalités Si-OEt et Si-chlorure de méthylpropyle

On procède comme à l'exemple 4, mais en remplaçant l'oxyde de vinylcyclohexène par du chlorure de méthallyle.

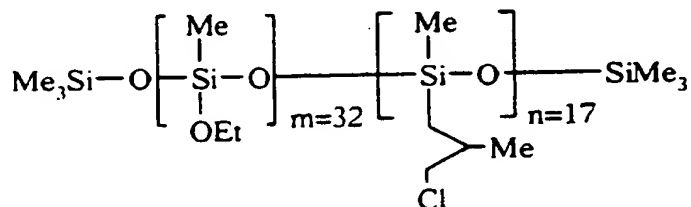
Les quantités de réactifs mises en oeuvre sont les suivantes :

- POS SiOEt/SiH = 100 g
- Chlorure de méthallyle = 32,78 g
- [Pt] Karstedt initial = 14 mg.

La température du milieu réactionnel est maintenue à $\approx 25 - 30^\circ\text{C}$.

On récupère 101,51 g d'une huile limpide colorée, décolorable sur résine Amberlyst H21.

La RMN révèle la formule suivante :



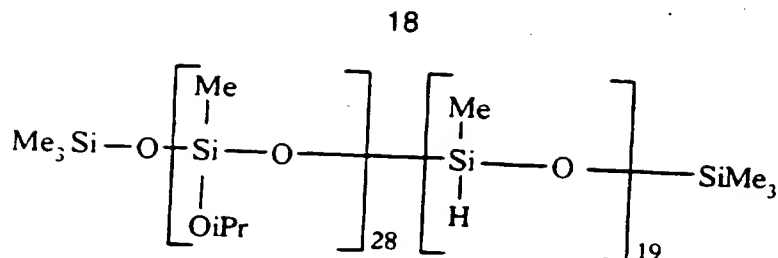
20

Exemple 8 : Préparation d'un POS à fonctionnalités Si-OEt, Si-octyle et Si-EPOXY

8.1. Synthèse

On procède comme à l'exemple 4 à la différence près que l'on part de POS : Si O iPr / Si H de formule :

25



→ Les réactifs mis en oeuvre sont :

+ POS SiOiPr / SiH	= 78,3 g
+ octène - 1	= 16,4 g
+ oxyde de Vinylcyclohexène (VCHO)	= 18,8 g.

→ Mode opératoire :

On additionne tout d'abord l'octène sur un pied de POS et de [Pt] Karstedt dans l'alcool isopropylique

Température = 25° - 30°C.

On laisse la réaction jusqu'à ce qu'une partie de SiH soit consommée (30 mm).

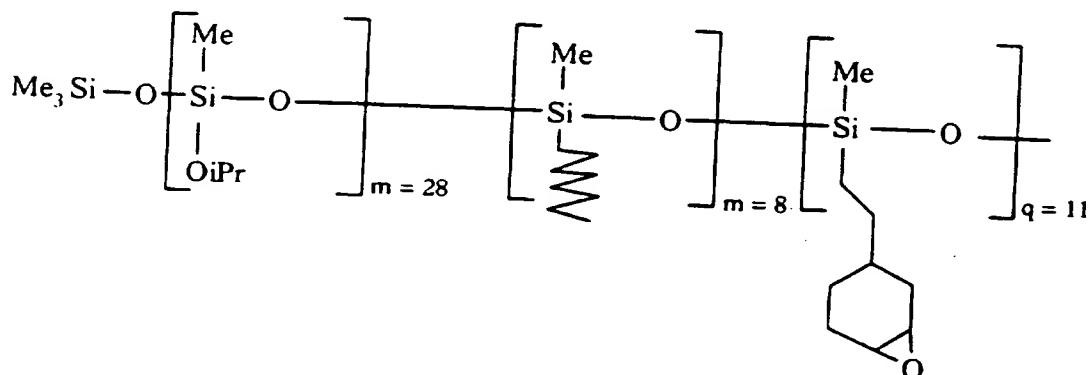
On chauffe à 70°C pour évaporer alcool et octène en excès.

On ajoute le VCH.

Température = 25°C. On maintient cette température réactionnelle jusqu'à consommation complète de SiH.

On réchauffe à 70°C pour éliminer l'excès réactif.

On récupère une huile limpide légèrement colorée de formule :



8.2. Application

On mesure la réactivité sous UV du POS trifonctionnel obtenu, en présence de 0,3 % de photoamorceur constitué par une solution à 20 % en poids dans l'alcool isopropylique de tétrakis(pentafluorophényl)borate de ditoluyliodonium.

Cette mesure est réalisée à l'aide d'un appareil de mesure du point de gel VNC (Vibrating needle curemeter) commercialisé par la Société RAPRA Ltd, auquel un dispositif d'irradiation UV a été ajouté.

Au cours de la réticulation, l'aiguille du VNC plongée dans le mélange à étudier va rencontrer une résistance qui va se manifester par une diminution de la tension de sortie de l'appareil. On mesure le temps nécessaire pour atteindre une diminution de la tension de sortie de l'appareil à savoir :

- 5 diminution de 10,50 et 90 % de la tension, pour une épaisseur à polymériser de 2 mm.

La figure 1 annexée montre la courbe RAPRA obtenue.

. On peut y lire :

	T10 =	1,3 Minutes
10	T80 =	1,8 Minutes
	T95 =	2,4 Minutes
	T100 =	3,8 Minutes

	V10 =	91,9 mV
15	V95 =	12,1 mV.

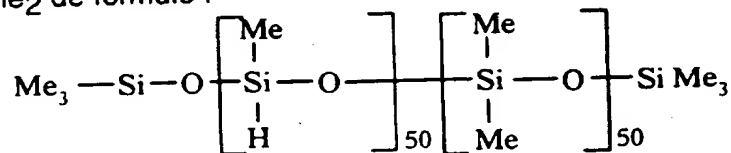
Ces résultats sont tout à fait corrects pour une application revêtement antiadhérence papier.

Exemple 9 : Préparation d'un POS à fonctionnalités Si-OEt, Si-octyle

20 Si-EPOXY et Si-(Me)₂

→ Les réactifs mis en oeuvre sont les suivants :

- POS SiH/SiMe₂ de formule :



Quantité : 100 g.

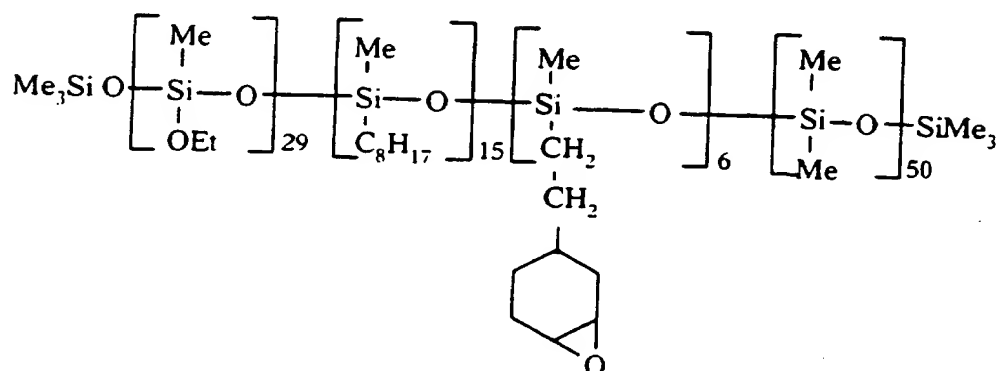
- 25 - EtOH = 500 g
 - Platine (Karstedt à 13,6 %) = 20 ppm/huile soit 14,7 mg
 - octène-1 = 29,12 g
 - VCHO (oxyde de vinylcyclohexène) = 14,28 g

→ Mode opératoire

- 30 + on charge l'éthanol et le Pt dans un ballon tétracol de 2l,
 + on coule ensuite le POS pendant 2 heures puis l'octène
 + on chauffe à 60 °C pendant 1 heure
 + on verse ensuite le VCHO en excès.
 + on chauffe à 70 °C en ajoutant quelques gouttes de [Pt] et on maintient la
 35 réaction jusqu'à consommation complète des SiH.

+ on laisse refroidir.

+ on récupère une huile dont l'analyse RMN donne la formule suivante :

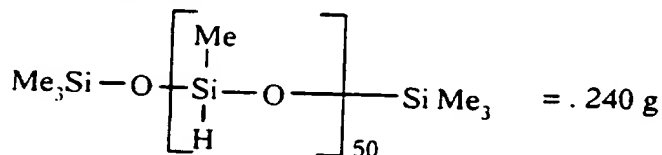


5

Exemple 10 : Préparation d'un POS à fonctionnalités Si-OEt, Si-octyle et Si-Ep xy

→ Les réactifs mis en oeuvre sont les suivants :

- POS SiH de formule :



10

- | | |
|--------------------------|-----------|
| - EtOH | = 1000 g |
| - [Pt] (Karstedt 13,6 %) | = 35,2 mg |
| - octène | = 69,0 g |
| - VCHO | = 70,0 g |

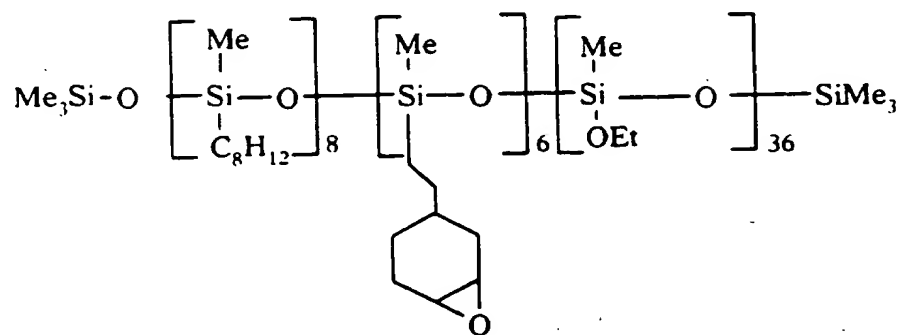
15

→ Mode opératoire

- . on charge dans un ballon tricol de 2 l, l'éthanol, le platine et le POS SiH.
- . Initialement la température du milieu réactionnel est la température ambiante.
- . On introduit lentement (3h) le POS sur l'alcool et le Pt.
- . Au fur et à mesure de la coulée la température est portée à environ 40 °C pour être ensuite maintenue à cette valeur pendant l'essentiel de la réaction.
- . A la fin de la coulée, l'agitation est maintenue pendant plusieurs heures.
- . On ajoute ensuite l'octène progressivement. Température à environ 20 - 40 °C
- . Puis enfin on incorpore le VCHO Température à environ 40 °C
- . on chauffe à 70 °C pour éliminer les excès de réactifs

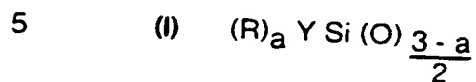
25

on récupère une huile limpide légèrement colorée dont l'analyse RMN donne la formule :



REVENDECATIONS

1 - Polyorganosiloxane fonctionnalisé comprenant, par molécule,
 - α - d'une part, au moins un motif siloxyle fonctionnel de formule :



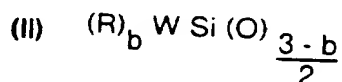
dans laquelle

* $a = 0, 1$ ou 2

* R est un radical hydrocarboné monovalent choisi parmi les alkyles linéaires ou
 10 ramifiés, ayant de 1 à 6 atomes en particulier le méthyle, l'éthyle, le propyle le butyle
 et/ou parmi les aryles et en particulier le phényle, le méthyle étant plus particulièrement
 préféré, les radicaux R étant identiques ou différents quand $a = 2$.

* Y est un radical alcoyle linéaire ou ramifié choisi, de préférence, parmi les
 alcoyles en C_1 - C_{15} , en particulier C_1 - C_6 le méthoxyle, l'éthoxyle et le(iso)propoxyle
 15 étant plus particulièrement retenus,

- β - et d'autre part, au moins un motif siloxyle fonctionnel de formule :



20 dans laquelle

* $b = 0, 1$ ou 2 ,

* R répond à la même définition que celle donnée supra pour le substituant R du
 motif (I) et peut être identique ou différent de ce dernier,

* W est l'hydrogène ou un radical hydrocarboné monovalent ayant de 2 à 30
 25 atomes de carbone et éventuellement des atomes de S et/ou O et/ou des halogènes et
 constituant un reste fonctionnel, relié au silicium par une liaison Si-C,
 ce reste étant de préférence choisi parmi les groupes suivants :

(i) un groupe alkyle, aralkyle, ou aryle substitué par un ou plusieurs atomes
 d'halogène(s) et/ou par un radical mono ou polyhalogénoalkyle,

30 (2i) un groupe polyéther-oxyde de formule $-(R^1-O)_e-R^2$
 avec

R^1 représentant un groupe alkylène et,

R^2 représentant un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle

et $e = 1$ à 5 ,

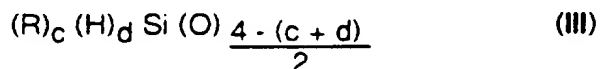
35 (3i) un groupe époxy résultant de l'union d'un atome d'oxygène avec deux atomes
 de carbone appartenant à un groupe alkyle cycloalkyle ou alcényle,

(4i) un groupe alcoxyalkyle ou aryloxyalkyle (5i) un groupe alkyle mono ou polyhydroxylé et/ou mono ou polycarbonylé et/ou mono ou polyesterifié,

(6i) un groupe phénolique stériquement encombré ou un groupe dérivant d'une benzophénone mono ou dihydroxylée,

5 (7i) un groupe alcoxysilyle, de préférence trialcoxysilyle,

- γ - et éventuellement au moins un motif siloxyle (III) de formule suivante :



10

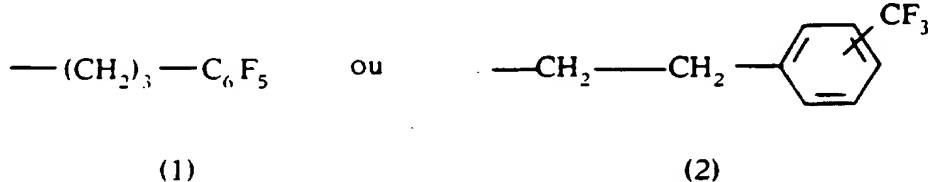
dans laquelle

* $c = 0, 1, 2$ ou 3 , $d = 0$ ou 1 et $c + d \leq 3$

* les substituants R étant tels que définis ci-dessus dans les motifs (I) et (II).

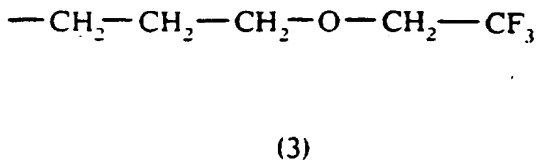
2 - Polyorganosiloxane selon la revendication 1, caractérisé en ce que le
15 substituant W différent de H du motif (II) est choisi parmi les radicaux suivants :

- un radical α alkyle linéaire ayant de 8 à 12 atomes de carbone en particulier des radicaux avec des restes fonctionnels halogéné (type (i)) et, de formule :



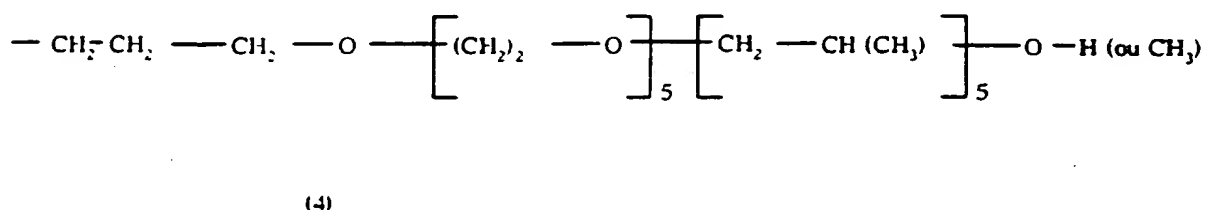
20

- un radical avec un reste fonctionnel halogéné (type (i)) et étherifié (type (2i)) et de formule :



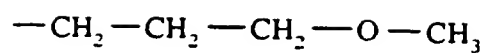
25

- un radical (poly)étherifié de type (2i) et de formule :



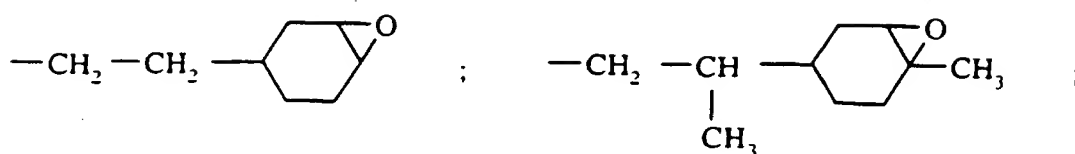
24

ou



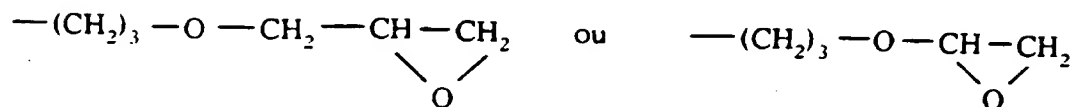
(5)

- un radical de type (3i), et de formule :



(6)

(7)

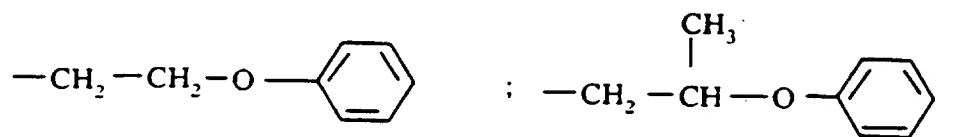


(8)

(9)

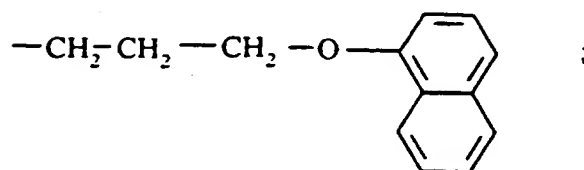
5

- un radical aryloxyalkyle de type (4i) et de formule :



(10)

(11)



(12)

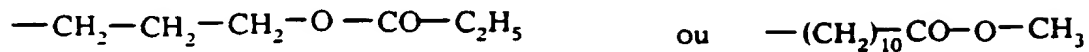
25

- un radical alkyle estérifié de type (5i) et de formule :



(13)

(14)

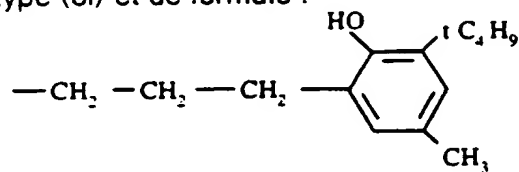


(15)

(16)

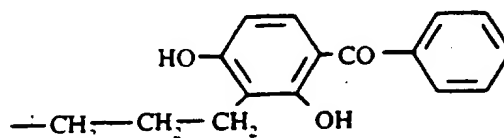
5

- un radical de type (6i) et de formule :



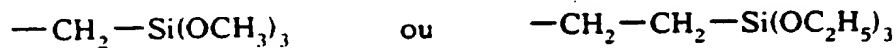
(17)

ou



(18)

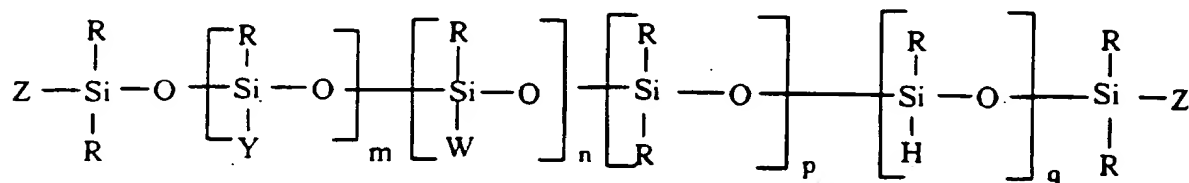
- un radical de type (7i) et de formule :



(19)

(20)

3 - Polyorganosiloxane selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce qu'il est formé par un copolymère linéaire, statistique, séquencé ou à blocs, de formule moyenne suivante :



5

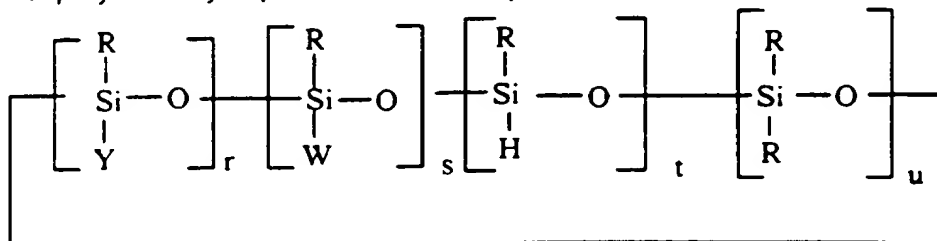
(IV)

dans laquelle :

- les symboles Y, W et R sont tels que définis dans les revendications 1 et 2,
- le symbole Z est un radical monovalent choisi parmi les radicaux formés par l'hydrogène et parmi ceux répondant aux définitions de R, Y et W,
- les indices m, n, p et q représentent des nombres entiers ou décimaux positifs et
- la somme $m + n + p + q \geq 3$, de préférence comprise entre 3 et 100,
- le cas de figure dans lequel $p = q = 0$, $m \geq 1$ et $n \leq 50$ étant plus particulièrement préféré,
- $0 \leq m \leq 100$, de préférence $1 \leq m \leq 50$
- $0 \leq n \leq 100$, de préférence $1 \leq n \leq 50$
- $0 \leq p \leq 20$, de préférence $0 \leq p \leq 10$
- $0 \leq q \leq 40$, de préférence $0 \leq q \leq 20$
- avec les conditions selon lesquelles :
 - . si $m = 0$, au moins l'un des substituants Z correspond à un radical répondant à la définition caractérisant Y,
 - . si $n = 0$, au moins l'un des substituants Z correspond à un radical répondant à la définition caractérisant W,
 - . et si $m = n = 0$ et $p + q \geq 1$, alors l'un des substituants Z correspond à un radical répondant à la définition caractérisant Y
 - . et l'autre des substituants Z correspondant à la définition caractérisant W.

4 - Polyorganosiloxane selon la revendication 3, caractérisé en ce que $p = q = 0$ et $0,1 \leq m/n \leq 5$, de préférence $1 \leq m/n \leq 5$ dans la formule (IV).

5 - Polyorganosiloxane selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce qu'il est constitué par un copolymère cyclique de formule moyenne suivante :



(V)

- 5 dans laquelle Y, W et R sont tels que définis dans les revendications 1 et 2, et avec r, s, t et u représentant des nombres entiers ou décimaux positifs :
 + la somme $r + s + t + u \geq 3$, de préférence comprise entre 3 et 8, le cas de figure dans lequel $t = u = 0$ étant plus particulièrement préféré.
 + $1 \leq r \leq 8$, de préférence $1 \leq r \leq 4$
 10 + $1 \leq s \leq 8$, de préférence $1 \leq s \leq 4$
 + $0 \leq t \leq 8$, de préférence $0 \leq t \leq 4$
 + $0 \leq u \leq 8$, de préférence $0 \leq u \leq 4$.

- 6 - Polyorganosiloxane selon la revendication 3, 4 ou 5 caractérisé en ce qu'il
 15 comprend des produits correspondants à ceux pour lesquels $R = \text{CH}_3$ et $p = u = 0$ dans les formules (IV) et (V).

- 7 - Polyorganosiloxane formé par un mélange de polyorganosiloxanes selon l'une
 20 quelconque des revendications 1 à 6.

- 8 - Procédé de préparation de polyorganosiloxane et notamment de celui selon
 l'une quelconque des revendications 1 à 8 caractérisé en ce qu'il consiste
 essentiellement,

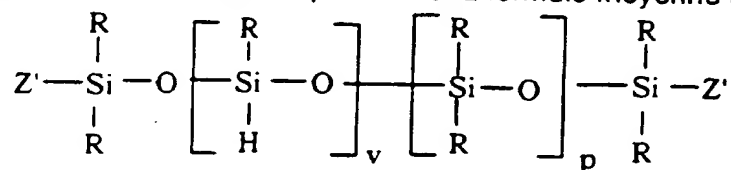
à faire réagir

- 25 un polyorganosiloxane de départ comprenant des motifs de formule (II) tels que définis dans la revendication 1 et dans lesquels W représente l'hydrogène,

avec

- 5 . au moins un alcool de formule dont dérive la fonctionnalité Y du motif (I) et utile comme réactif et comme solvant réactionnel, en présence d'un catalyseur dont au moins l'un des éléments actifs est choisi parmi les métaux de transition, selon un mécanisme de déshydrogénécondensation (1ère phase).

9 - Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le polyorganosiloxane de départ est sélectionné parmi ceux répondant à la formule moyenne suivante :



(VI)

10 dans laquelle :

- les symboles R sont identiques ou différents et sont tels que définis en légende à la formule des motifs (I) et (II), selon la revendication 1,

- les symboles Z' sont identiques ou différents et correspondent à R ou à l'hydrogène,

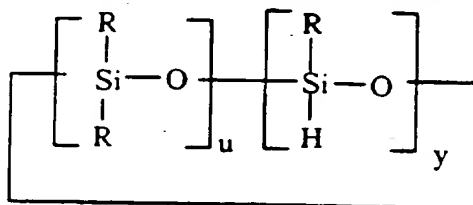
15 - p répond à la même définition que celle donnée supra en légende de la formule (IV), selon la revendication 3

- $v = m + n + q$

avec la condition selon laquelle si $v = 0$, alors $p \geq 1$ et les deux radicaux Z' correspondent à l'hydrogène.

20

10 - Procédé selon la revendication 9 caractérisé en ce que le polyorganosiloxane de départ est sélectionné parmi ceux répondant à la formule moyenne suivante :



(VII)

dans laquelle :

25 - les symboles R sont identiques ou différents et sont tels que définis en légende à la formule des motifs (I) et (II), selon la revendication 1

- u répond à la même définition que celle donnée supra, en légende de la formule (V) selon la revendication 5.

- $y = r + s + t$ et $y + u \geq 3$.

5 11 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 10 caractérisé en ce que l'alcool est choisi parmi la liste suivante : méthanol, éthanol, (iso)propanol, (n)butanol, l'éthanol étant préféré.

10 12 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 11, caractérisé en ce que le catalyseur est choisi parmi ceux contenant au moins l'un des éléments suivants : Pt, Rh; Ru, Pd, Ni et leurs associations (le platine étant particulièrement préféré), ce catalyseur étant éventuellement couplé à un support inerte ou non.

15 13 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 12, caractérisé en ce que la déshydrogénécondensation est effectuée à une température comprise entre 20 et 80°C de préférence entre 40 et 70°C.

20 14 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 13 caractérisé en ce que le polyorganosiloxane transformé par déshydrogénécondensation est mis à réagir avec au moins un composé oléfinique porteur d'au moins une liaison π , de manière à permettre l'addition du premier sur le second, selon un mécanisme d'hydrosilylation, en présence d'un catalyseur et, de préférence, à une température comprise entre 5 et 100°C, et plus préférentiellement encore entre 20 et 90°C.

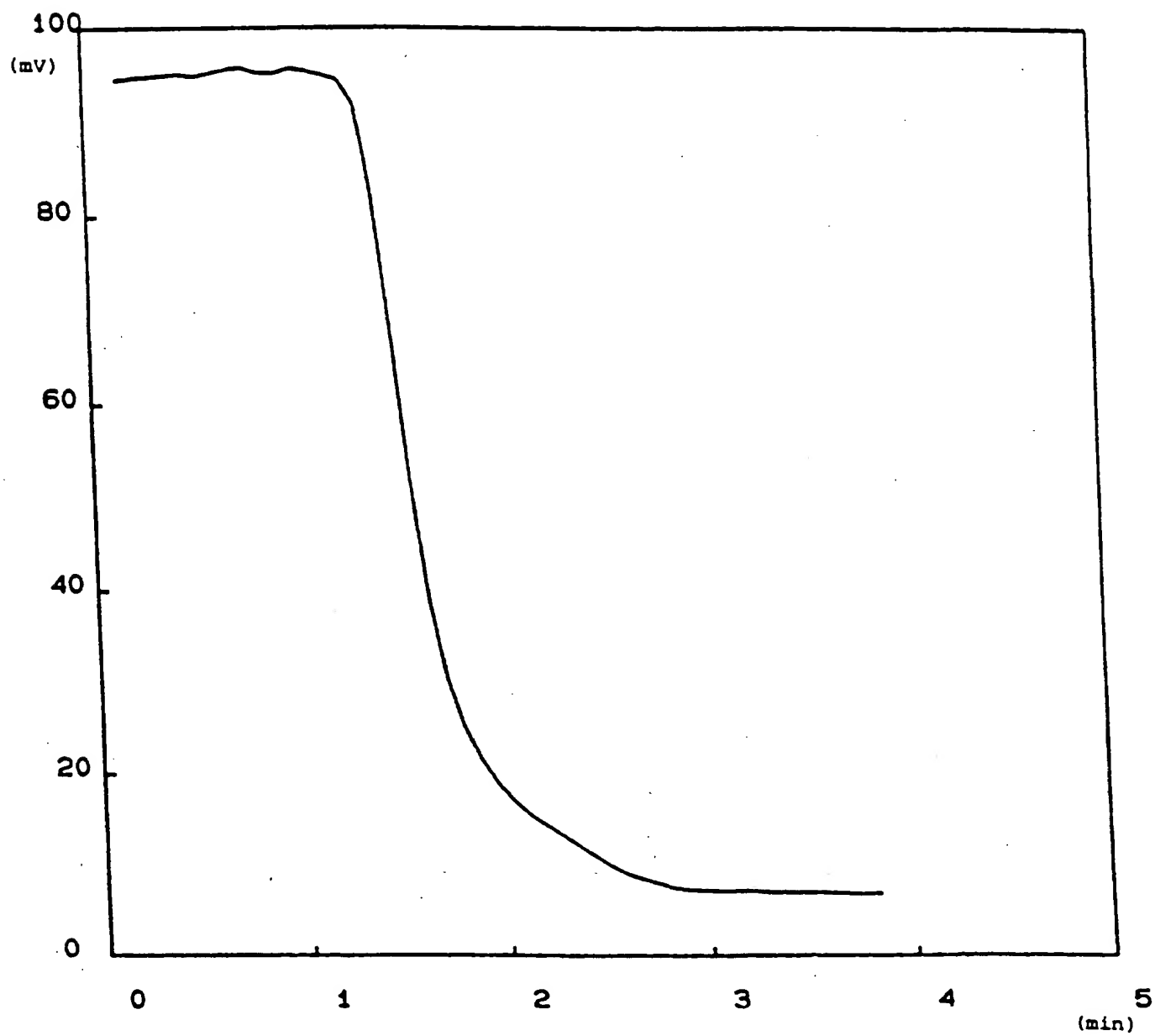
25 15 - Procédé selon la revendication 14 caractérisé en ce que l'on ajoute le composé oléfinique au milieu réactionnel avant, pendant ou après la déshydrogénécondensation.

30 16 - Procédé selon la revendication 14 ou la revendication 15 caractérisé en ce que l'on fait en sorte que l'hydrosilylation soit catalysée par au moins une partie du catalyseur de déshydrogénécondensation et, de préférence, exclusivement par ce catalyseur.

35 17 - Application des polyorganosiloxanes selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 et/ou des polyorganosiloxanes obtenus par le procédé selon l'un quelconque des revendications 8 à 16, à titre de modulateurs d'antiadhérence dans des compositions silicones.

18 - Application des polyorganosiloxanes selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 et/ou des polyorganosiloxanes obtenus par le procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 16, à titre d'additifs pour compositions de traitement de surface, en particulier de papier, béton, métal.....,

- 5** lesdites compositions étant avantageusement des vernis, des peintures, des revêtements anti-adhérents.



(FIG. 1)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/FR 95/01505

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08L83/06 C08L83/08 C09D183/06 C09D183/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08L C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP,A,0 403 400 (RHONE-POULENC) 19 December 1990 see page 3, line 40	1-4,6,7
A	EP,A,0 590 954 (DOW CORNING) 6 April 1994 see page 4, line 14 - line 15	1
A	EP,A,0 565 327 (SHIN-ETSU) 13 October 1993 see claim 2	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 February 1996

Date of mailing of the international search report

24. 04. 96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Lentz, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internal Application No

PCT/FR 95/01505

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP-A-0403400	19-12-90	FR-A-	2647798	07-12-90
		CA-A,C	2017801	30-11-90
		DE-T-	69002546	10-02-94
		ES-T-	2060115	16-11-94
		JP-A-	3024160	01-02-91
		JP-B-	6041560	01-06-94
		US-A-	5037878	06-08-91

EP-A-0590954	06-04-94	US-A-	5280098	18-01-94
		JP-A-	6200032	19-07-94

EP-A-0565327	13-10-93	JP-A-	6025615	01-02-94
		US-A-	5326844	05-07-94

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/TR 95/01505

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 C08L83/06 C08L83/08 C09D183/06 C09D183/08

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 6 C08L C09D

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP,A,0 403 400 (RHONE-POULENC) 19 Décembre 1990 voir page 3, ligne 40	1-4,6,7
A	EP,A,0 590 954 (DOW CORNING) 6 Avril 1994 voir page 4, ligne 14 - ligne 15	1
A	EP,A,0 565 327 (SHIN-ETSU) 13 Octobre 1993 voir revendication 2	1

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

13 Février 1996

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

24. 04. 96

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patendaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tél. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Lentz, J

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 95/01505

FCI/FR 95/01303

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A-0403400	19-12-90	FR-A- 2647798	07-12-90
		CA-A, C 2017801	30-11-90
		DE-T- 69002546	10-02-94
		ES-T- 2060115	16-11-94
		JP-A- 3024160	01-02-91
		JP-B- 6041560	01-06-94
		US-A- 5037878	06-08-91

EP-A-0590954	06-04-94	US-A- 5280098	18-01-94
		JP-A- 6200032	19-07-94

EP-A-0565327	13-10-93	JP-A- 6025615	01-02-94
		US-A- 5326844	05-07-94

THIS PAGE BLANK (USPTO)